

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-149259
 (43)Date of publication of application : 25.06.1991

(51)Int.Cl. C08L 83/06
 C08K 3/00
 C08K 9/02

(21)Application number : 01-288284 (71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD
 (22)Date of filing : 06.11.1989 (72)Inventor : NAGAOKA HISAYUKI
 OTA HIROYUKI
 ZENBAYASHI MICHIO

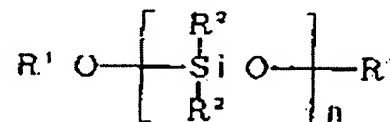
(54) HIGH-STRENGTH, ROOM TEMPERATURE-CURABLE POLYORGANOSILOXANE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition having good workability and giving a cured product of excellent mechanical strengths by compounding a specified polydiorganosiloxane, a specified titanium oxide filler and an inorganic filler each in a specified amount.

CONSTITUTION: This composition comprises 100 pts.wt.

polydiorganosiloxane of the formula [wherein R¹ is H or a hydrocarbon group; R² is a (substituted) hydrocarbon group or R¹O; and n≥3], 5-450 pts.wt. titanium oxide filler surface-coated with a metal oxide (e.g. tin oxide or antimony oxide), 0.5-50 pts.wt. inorganic filler (e.g. finely powdered silica), and optionally at most 40 pts.wt. crosslinking agent (e.g. ethyl orthosilicate) and at most 5 pts.wt. curing catalyst (e.g. dibutyltin oxide).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平3-149259

⑬ Int. Cl.⁵C 08 L 83/06
C 08 K 3/00
9/02

識別記号

LRX

庁内整理番号

6609-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)6月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高強度室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物

⑯ 特 願 平1-288284

⑰ 出 願 平1(1989)11月6日

⑱ 発 明 者 長 岡 久 幸 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
 ⑱ 発 明 者 太 田 浩 之 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
 ⑱ 発 明 者 善 林 三 千 夫 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内
 ⑲ 出 願 人 東芝シリコン株式 東京都港区六本木6丁目2番31号
 社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 諸 田 英二

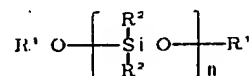
明 細 書

1. 発明の名称

高強度室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A) 一般式



(但し、R¹は水素原子、または1価の炭化水素基、R²は置換あるいは非置換の1価の炭化水素基およびR¹Oから成る群より選ばれた基、nは3以上の数)で表されるポリオルガノシロキサン 100重量部

(B) 表面を金属酸化物で被覆処理された酸化チタン系充填剤 5~450重量部

(C) 無機質充填剤 0.5~50重量部

(D) 架橋剤 0~40重量部および

(E) 硬化触媒 0~5重量部

から成ることを特徴とする高強度室温硬化性

ポリオルガノシロキサン組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、硬化後において高強度を示す室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物に関し、さらに詳しくは、金属酸化物で表面処理された酸化チタン系充填剤を配合して成る高強度室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物に関する。

〔従来の技術および問題点〕

シリコンポリマーは分子間力が弱いことから、ポリマーに種々の架橋剤を加えて硬化させても、得られたシリコン硬化物は強度が低く脆いゴム状物であり、実際に使用する上でその機械特性は満足のいくものではない。

そのため、シリコンに種々の充填剤を配合したものが、実際には使用されている。この充填剤としては微粉末シリカ、ケイソウ土、石英粉末、炭酸カルシウム等の種類があり、用途に合わせて使い分けられている。これらの中で、ケイソウ土、炭酸カルシウムおよび石英粉末の場合は補強

性が小さく、一般に増量剤として主に使われている。これに対して、微粉末シリカは補強性が大きく、シリコン硬化物の機械特性を向上させる効果が大いことから、多くの場合に使用されている。しかし、シリコンに多量に混合した場合には著しい増粘が生ずることから充填量が制約され、そのため微粉末シリカを充填したシリコンゴム硬化物も、十分満足出来る程高い機械特性と良好な作業性を持ったものは、得られていない。

この微粉末シリカを充填する場合における改善策として、微粉末シリカをオルガノシラン、オルガノシラザン、オルガノポリシロキサン等で表面処理する方法や、充填時に種々の分散剤を併用する方法が採られている。しかし、得られたシリコンゴム組成物の作業性を満足し、かつゴム硬化物の機械特性を優れたものにする方法は、未だに十分なものは得られていない。

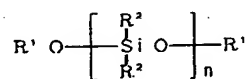
以上の様に充填剤が配合されて、シリコンゴム硬化物は実際に使用されているが、他のゴムやプラスチックに比べると機械特性が劣ることから、

- 3 -

優れた室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物が得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(A) 一般式



(式中、 R' は水素原子、または 1 価の炭化水素基、 R^2 は置換あるいは非置換の 1 価の炭化水素基および $R' O$ から成る群より選ばれた基、 n は 3 以上の数) で表されるポリジオルガノシロキサン 100重量部

(B) 表面を金属酸化物で被覆処理された酸化チタン系充填剤 5~450 重量部

(C) 無機質充填剤 0.5~50 重量部

(D) 架橋剤 0~40 重量部および

(E) 硬化触媒 0~5 重量部

から成ることを特徴とする高強度室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物である。

- 5 -

構造材料用途には適さず、もっぱら特殊用途にだけ向けられており、そのため汎用材料として使えないという問題点があった。

また、顔料や充填剤として、酸化チタンをシリコンゴムに添加することは公知であるが、ある表面処理を施した酸化チタンを充填剤として使用した場合に、シリコンゴムの機械特性が著しく向上することは、全く予想されなかったことである。

〔発明の目的〕

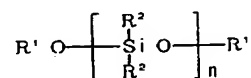
本発明の目的は、室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物が持っていた上記の問題点を解決し、良好な作業性と優れた機械特性を持つ、室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明者らは、前記の目的を達成するため検討を行った結果、充填剤として金属酸化物で表面処理された酸化チタン系充填剤を配合することで、良好な作業性を持ちながら、なおかつ機械特性に

- 4 -

本発明の組成物を構成する(A)成分は、分子鎖末端に水酸基またはアルコキシ基を有するポリジオルガノシロキサンであり、一般式



で示される。式中、 R' は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基、また R^2 はメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、またはこれらの基の水素原子が部分的にハロゲン原子等で置換された基、および $R' O$ から成る群より選ばれた基である。 n はこのポリジオルガノシロキサンの25℃における粘度が 50~1000000 cSt の範囲となるような、3以上の数である。50cSt 以下では、組成物の粘度が低すぎて取扱上問題がある。特に硬化物の物性と作業性から、500~100000 cSt の範囲が好ましい。

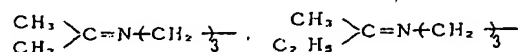
- 6 -

(B)成分は本発明の組成物の特徴である高強度特性を付与するために重要な成分である。この成分としては、表面を金属酸化物で被覆処理された酸化チタン系充填剤であることが必須条件とされる。この酸化チタン系充填剤には、原料用酸化チタン、微粒子酸化チタンおよびチタン酸カリウムウィスカー等がある。本発明で用いる酸化チタン系充填剤は、これらの酸化チタン等の充填剤表面に、酸化スズや酸化アンチモン等の金属酸化物を処理して、それらの酸化金属膜を形成させたものである。この様な酸化チタン系充填剤を本発明の組成物に用いることによって、機械特性の改善に著しい効果が発揮される。この(B)成分の添加量は、(A)成分 100重量部当り 5~450重量部の範囲が好ましい。5重量部未満では機械特性の優れたシリコーンゴム硬化物を得るのが難しく、また 450重量部を超えると本発明の組成物の作業性が劣ってしまうためである。

さらに(C)成分は、上記(B)成分によって付与される高強度特性を、安定なものとするため

- 7 -

性基、そしてaは0~2の整数を示す)で表されるシランまたはその部分加水分解縮合物である。R²としては(A)成分中のR²として例示したものと同じもの、および



で示されるイミノアルキル基等が挙げられる。Xで示される加水分解性基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；イソプロペノキシ基、1-エチル-2-メチルビニルオキシ基等のアルケニルオキシ基；ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルケトオキシム基等のケトオキシム基；アセトキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシロキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等のアミノ基；ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基等のアミノキシ基；N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基等のアミド基等が例示

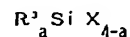
- 9 -

に添加するものである。この成分はこの種のシリコーンゴム組成物に通常用いられている充填剤であり、これには微粉末シリカ、石英粉末、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、タルク、ケイソウ土、カーボンブラック、酸化第二鉄、ガラス繊維等がある。

この(C)成分の添加量は、(A)成分 100重量部に対して 0.5~50重量部の範囲が好ましく、これは 0.5重量部未満で機械特性が不安定となり、また逆に50重量部を超えると組成物の粘度が高くなって作業性が低下してしまうからである。

本発明の組成物を構成する(D)成分の架橋剤は、(A)成分を架橋させて網状構造とするものであり、室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物の架橋剤として公知のものである。

これは一般式



(式中、R²は1価の炭化水素基、Xは加水分解

- 8 -

される。具体的には、メチルシリケート、エチルシリケート、プロピルシリケート、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリス(メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メチルトリプロペノキシシラン、ビニルトリプロペノキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリス(アセトンオキシム)シラン、ビニルトリス(アセトンオキシム)シラン、メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン、ビニルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン、メチルトリス(ジメチルアミノ)シラン、メチルトリス(ジエチルアミノ)シラン、メチルトリス(N-メチルアセトアミド)シラン、ビニルトリス(N-エチルアセトアミド)シランおよびそれらの部分加水分解物が例示される。また、ヘキサメチルビス(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、テトラメチルジブチルビス(ジエチルアミノキシ)シク

- 10 -

ロテトラシロキサン、ヘプタメチル（ジエチルアミノキシ）シクロテトラシロキサン、ペンタメチルトリス（ジエチルアミノキシ）シクロテトラシロキサン、ヘキサメチルビス（メチルエチルアミノキシ）シクロテトラシロキサン、テトラメチルビス（ジエチルアミノキシ）モノ（メチルエチルアミノキシ）シクロテトラシロキサンのような環状シロキサン等も例示される。これらを使用する際には、1種類に限定される必要はなく、2種類以上の併用も可能である。

この（D）成分の添加量は、（A）成分 100重量部に対して 0～40重量部の範囲が適当である。

（A）成分がそれ自体で架橋性を持つ場合には、（D）成分は必須ではないが、1包装型にする場合には保存安定性の面からある程度添加する方が好ましい。また40重量部を超えると、（D）成分が遊離して硬化性や硬化物の物性を損ねたりするので好ましくない。

さらに、本発明の組成物を構成する（E）成分の硬化触媒としては、鉄オクトエート、コバルト

— 11 —

触媒としては、補強性のものや非補強性の増量剤的なもの、さらには導電性のもの、放熱性のもの、および耐熱性のもの等が含まれる。また添加剤として、接着性向上剤、顔料、チクソ化剤、粘度調整剤、紫外線防止剤、防カビ剤、溶剤、耐熱性あるいは耐寒性向上剤、難燃化剤等の各種添加剤を加えることも可能である。

本発明の組成物は、以上の全ての成分および必要に応じて各種添加剤を、湿気を遮断した状態で混合することにより得られる。得られた組成物は、密閉容器中でそのまま保存し、使用時に空気中の水分にさらすことによってはじめて硬化する、いわゆる 1包装型室温硬化性組成物として使用することができる。また、本発明の組成物を、例えば架橋剤と硬化触媒を別けた組成物として調製し、適宜 2～3個の別々の容器に別けて保存して、使用時にこれらを混合する、いわゆる多包装型室温硬化性組成物として使用することもできる。

〔発明の効果〕

本発明によって得られた室温硬化性組成物は、

— 13 —

オクトエート、マンガンオクトエート、亜鉛オクトエート、スズナフテネート、スズカプリレート、スズオレエートのようなカルボン酸金属塩；ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオレエート、酸化ジブチルスズ、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルビス（トリエトキシシロキシ）スズ、ジオクチルスズジラウレートのような有機スズ化合物；アミン化合物；第4級アンモニウム塩；チタンキレート化合物等が例示される。この（E）成分の添加量は（A）成分 100重量部に対して、0～5重量部の範囲内である。（D）成分の架橋剤において、アミノキシ化合物のように自己触媒性が有る場合には、この（E）成分は必須成分とはならない。5重量部を超える場合には、作業性や保存安定性が低下したり、硬化物の耐熱性が劣化したりするので好ましくない。

本発明の組成物には、必要に応じてその他の充填剤および添加剤を、本発明の目的を損わない範囲内で適宜使用することができる。その他の充

— 12 —

硬化前においては良好な作業性を有し、硬化後においてはシリコンゴムの機械特性が改善され、高い機械強度を示すものである。本発明の組成物は、従来の室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物の用途に加えて、構造材料の接着・シール用途、並びに半構造材料として新規な用途に使用されえる、極めて有用な材料である。

〔実施例〕

以下において実施例をあげ、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、ここで部とあるのはいずれも重量部を表し、粘度は25℃での値を示す。

実施例 1

粘度5000 cStの水酸基末端封鎖ポリジメチルシロキサン 100部に、酸化スズ/酸化アンチモンで表面を被覆処理された酸化チタン球状粉末（500W、石原産業（株）製）140部、およびフェームドシリカ10部を添加して減圧下で混合し、均一に分散させた。この混合物に、さらにエチルオルソシリケート 6.34部、および酸化ジブチ

— 14 —

ルスズ 0.02 部を加え、湿気不在下で混合して均一分散させ、本発明の組成物を得た。次にこの組成物を厚さ 2mm のシート状に成型して、標準状態 ($20 \pm 3^\circ\text{C}$ 、 $55 \pm 10\% \text{RH}$) の下で 7 日間養生して硬化物とし、この物性を測定した。得られた結果を第 1 表に示す。

比較例 1

比較例として、本発明に記載する以外の酸化チタンとして、KR-310 (チタン工業 (株) 製) を同体積で使用した以外は、実施例 1 と同じ条件で組成物を調製し、同様に硬化シートを作成した。この硬化シートの物性の測定結果を第 1 表に併記する。

比較例 2

実施例 1 に記載された組成物中、比較例として、フュームドシリカ 10 部を除いた残りの成分で同様に組成物を調製し、得られた組成物で硬化シートを作成した。この硬化シートの物性の測定結果を第 1 表に併記する。

第 1 表

	作業性	硬さ (JIS A)	引張強度 (kgf/cm^2)	伸び (%)	体積抵抗率 (Ωcm)
実施例 1	良好	67	70.0	220	1×10^{15}
比較例 1	良好	20	5.5	180	5×10^{15}
比較例 2	良好	50	48.0	350	3×10^{15}

実施例 2

粘度 5000 cSt の水酸基末端封鎖ポリジメチルシロキサン 100 部に、酸化スズ/酸化アンチモンで表面被覆処理された酸化チタン針状粉末 (FT-1000、石原産業製) 220 部、および炭酸カルシウム 20 部を添加して減圧下で混合し、均一分散させた。さらに、このものにメチルトリス (メチルエチルケトオキシム) シラン 20.33 部とジブチルスズジラウレート 0.03 部とを添加し、湿気不在下で混合して均一分散させ、本発明の組成物を得た。次に、この組成物を用いて実施例 1 と同様にシートを作成し、この物性測定を行った。その結果を第 2 表に示す。

- 15 -

- 16 -

第 2 表

	作業性	硬さ (JIS A)	引張強度 (kgf/cm^2)	伸び (%)	体積抵抗率 (Ωcm)
実施例 2	良好	75	130.0	180	8×10^{13}

実施例 3

粘度 5000 cSt のトリメトキシシリル基末端封鎖ポリジメチルシロキサン 100 部に、酸化スズ/酸化アンチモンで表面被覆処理された酸化チタン球状粉末 (W-1、三菱金属 (株) 製) 180 部、および炭酸カルシウム 15 部を添加して減圧下で混合し、均一分散させた。さらに、このものにフェニルトリメトキシシラン 10.69 部と酸化ジブチルスズ 0.05 部とを添加し、湿気不在下で混合して均一分散させ、本発明の組成物を得た。次に、この組成物を用いて実施例 1 と同様にシートを作成し、この物性測定を行った。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	作業性	硬さ (JIS A)	引張強度 (kgf/cm^2)	伸び (%)	体積抵抗率 (Ωcm)
実施例 3	良好	64	95.0	280	6×10^{14}

実施例 4

粘度 3000 cSt の水酸基末端封鎖ポリジメチルシロキサン 100 部に、酸化スズ/酸化アンチモンで表面被覆処理された酸化チタン球状粉末 (W-10、三菱金属 (株) 製) 135 部、およびフュームドシリカ 12 部を添加して減圧下で混合し、均一分散させた。さらに、このものにメチルトリアプロペノキシシラン 8.28 部とコバルトオクトエート 0.10 部とを添加し、湿気不在下で混合して均一分散させ、本発明の組成物を得た。次に、この組成物を用いて実施例 1 と同様にシートを作成し、この物性測定を行った。その結果を第 4 表に示す。

- 17 -

- 18 -

第 4 表

	作業性	硬さ (JIS A)	引張強度 (kgf/cm ²)	伸び (%)	体積抵抗率 (Ωcm)
実施例4	良好	67	75.9	220	3×10^{15}

第 5 表

	作業性	硬さ (JIS A)	引張強度 (kgf/cm ²)	伸び (%)	体積抵抗率 (Ωcm)
実施例5	良好	42	72.0	400	5×10^{14}

実施例 5

粘度 3000 cSt の水酸基末端封鎖ポリジメチルシロキサン 100 部に、酸化スズ／酸化アンチモンで表面被覆処理された酸化チタン球状粉末 (500 W、石原産業 (株) 製) 60 部、および同様に被覆処理されたチタン酸カリウムウィスカー (WK-200、大塚化学 (株) 製) 60 部、並びに原料用酸化チタン 25 部を添加して減圧下で混合し、均一に分散させた。さらに、このものにビニルトリス (N-エチルアセトアミド) シラン 12.88 部を添加し、湿気不在下で混合して均一に分散させ、本発明の組成物を得た。次に、この組成物を用いて実施例 1 と同様にシートを作成し、この物性測定を行った。その結果を第 5 表に示す。

特許出願人 東芝シリコン株式会社
代理人 弁理士 諸田 英二



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.